

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 02-298235

(43)Date of publication of application : 10.12.1990

(51)Int.Cl.

C22C 38/00

C22C 38/50

(21)Application number : 01-118067

(71)Applicant : NIPPON STEEL CORP

(22)Date of filing : 11.05.1989

(72)Inventor : SAKAMOTO TOSHIHARU
SOGO YASUO**(54) DUPLEX STAINLESS STEEL HAVING EXCELLENT CORROSION RESISTANCE IN HEAT AFFECTED ZONE IN SULFIDE ENVIRONMENT****(57)Abstract:**

PURPOSE: To exceedingly improve the corrosion resistance of the heat affected zone in the duplex stainless steel in the atmosphere having the presence of hydrogen sulfide by specifying the alloy concn. and ferrite fractional rate in ferrite in the duplex stainless steel used in the above atmosphere.

CONSTITUTION: The compsn. of the duplex stainless constituted of ferrite and austenite used in the atmosphere of high corrosivity contg. H₂S is regulated to the one contg., by weight, <0.2% C, <2% Mn, <0.03% P, <0.001% S, 20 to 30% Cr, 2.5 to 4.0% Mo, 7.5 to 17% Ni, <2% Si and 0.1 to 0.4% of one or two kinds among Ti, Nb and V, or furthermore contg. one or both of <1% Cu and <1% W and the balance Fe. Furthermore, the ferrite fractional rate (f) expressed by the formula I is regulated so as to satisfy $0.3 < f < 0.7$ and the index S of pitting corrosion resistance is regulated to the value expressed by the formula II, by which the heat affected zone in the duplex stainless steel exhibits excellent resistance to the corrosion such as pitting and stress corrosion cracking.

$$f = 0.01211(Cr+Mo) + 0.018251 \\ - 0.0613Ni - 0.12245Mo - 1.1467C - 0.004H$$

I

$$S = \frac{1.195C}{0.393f+1} + \frac{0.491H}{1-0.132f} + \frac{5.350Mo}{0.110C+1} - 10$$

II

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

⑨ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A) 平2-298235

⑬ Int. Cl.⁹

C 22 C 38/00
38/50

識別記号

3 0 2 H

庁内整理番号

7047-4K

⑭ 公開 平成2年(1990)12月10日

審査請求 未請求 請求項の数 2 (全6頁)

⑮ 発明の名称 硫化物環境において溶接熱影響部の耐食性に優れた2相ステンレス鋼

⑯ 特 願 平1-118067

⑰ 出 願 平1(1989)5月11日

⑱ 発 明 者 坂 本 俊 治 福岡県北九州市八幡東区枝光1-1-1 新日本製鐵株式会社八幡製鐵所内

⑲ 発 明 者 十 河 泰 雄 福岡県北九州市八幡東区枝光1-1-1 新日本製鐵株式会社八幡製鐵所内

⑳ 出 願 人 新日本製鐵株式会社 東京都千代田区大手町2丁目6番3号

㉑ 復 代 理 人 弁 理 士 田 村 弘 明

明 細 書

1. 発明の名称

硫化物環境において溶接熱影響部の耐食性に優れた2相ステンレス鋼

2. 特許請求の範囲

(1) C:0.2%以下、Mn:2%以下、P:0.03%以下、S:0.001%以下、Cr:20~30%、Mo:2.5~4.0%、Ni:7.5~17%、Si:2%以下およびTi、Nb、Vのいずれか1種または2種を0.1~0.4%含み、残部はFeおよび不可避免的不純物より成り、かつ

$$f = 0.05215(Cr+Mo) + 0.0782Si$$

$$- 0.0049Ni - 0.03245Mn - 1.9482C - 0.0049$$

で定義するフェライト分率fと耐孔食性指標Sが

$$0.3 < f < 0.7$$

$$S = \frac{1.095Cr}{0.095f+1} + \frac{0.881Ni}{1-0.139f} + \frac{5.550Mo}{0.110f+1} \geq 50$$

を満たすことを特徴とする硫化物環境下で溶接熱影響部の耐食性に優れた2相のステンレス鋼。

(2) C:0.2%以下、Mn:2%以下、P:0.03%以下、S:0.001%以下、Cr:20~30%、Mo:2.5~4.0%、Ni:7.5~17%、Si:2%以下およびTi、Nb、Vのいずれか1種または2種を0.1~0.4%含み、さらにCu:1%以下、W:1%以下のうち1種または2種を含有し、残部はFeおよび不可避免的不純物より成り、かつ

$$f = 0.05215(Cr+Mo) + 0.0782Si$$

$$- 0.0049Ni - 0.03245Mn - 1.9482C - 0.0049$$

で定義するフェライト分率fと耐孔食性指標Sが

$$0.3 < f < 0.7$$

$$S = \frac{1.095Cr}{0.095f+1} + \frac{0.881Ni}{1-0.139f} + \frac{5.550Mo}{0.110f+1} \geq 50$$

を満たすことを特徴とする硫化物環境下で溶接熱影響部の耐食性に優れた2相のステンレス鋼。

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は、湿潤硫化水素環境下において使用される溶接熱影響部の耐食性に優れた2相ステンレス鋼に関する。

(従来の技術)

2相ステンレス鋼の代表的組成として、 $22\sim 25\text{Cr}-5\sim 7\text{Ni}-3\text{Mo}-0.2$ 以下Nがよく知られている。2相ステンレス鋼は、フェライト α およびオーステナイト γ の混合組織より成り、混合組織であるが故に、単相ステンレス鋼では得られ難い優れた機械的特性や、塩化物環境下での耐応力腐食割れ特性等を示すことが知られており、この特徴を活かしたさまざまな用途が開発されてきた。例えば、塩化物環境下での優れた耐応力腐食割れ性から海水熱交換器等に幅広く使用されてきた実績がある。昨今ではCl⁻イオンの他、炭酸ガス、硫化水素ガスを含む腐食性の高い環境において、油井管、ラインパイプとして使用される例が増えてきている。

しかしながら、特開昭58-197260号公報には「 $\text{C}=0.08\sim 0.2\%$ 、 $\text{Si}<1\%$ 、 $\text{Mn}=2.5\sim 4\%$ 、 $\text{N}=0.10\sim 0.25\%$ 、 $\text{Mo}=2.5\sim 4\%$ 、 $\text{Cr}=20\sim 27\%$ 、 $\text{Ni}=5\sim 8\%$ 、 $\text{Ti}+\text{Nb}+\text{V}=0.1\sim 0.5\%$ 」よりなる2相ステンレス鋼が開示されているが、このような公知成分の

2相ステンレス鋼は、酸性ガス含有の油井、ガス井への適用において、その耐食性に限界がある。すなわち、例えばJ. Sakai, S. Hasizume, Y. Kuriki, Y. Nakagawa, M. Itoh, I. Matsushima; CORROSION '87, No.292(1987)にみられるように、 $22\text{Cr}-6\text{Ni}-3\text{Mo}-0.15\text{N}$ のD1Ni.4462鋼は、硫化水素分圧 0.02atm 以上の条件では十分な耐食性が発揮されず、使用できないことが知られている。特に、ラインパイプにおいては溶接熱影響部の耐食性が母材より劣るため、硫化水素が微量でも存在する環境では2相ステンレス鋼が使用されないのが一般的である。

(発明が解決しようとする課題)

そこで、本発明者らは、硫化水素存在環境で使用できるラインパイプ用2相ステンレス鋼が何故、母材より劣る溶接熱影響部の耐食性をいかに向上させるかについて研究開発を行なった結果、フェライト中の合金濃度やフェライト分率を特定することによって構成する新規の2相ステンレス鋼が前記環境下における溶接熱影響部の耐食性を著し

くすぐれたものにできることがわかった。

(課題を解決するための手段)

硫化水素が存在する苛酷な環境下で2相ステンレス鋼溶接熱影響部に生じる腐食問題に2つある。1つは、孔食であり、もう1つは応力腐食割れ(以後SCC)である。ここでいう硫化水素環境下で生じる孔食およびSCCは、塩化物環境下での孔食、SCCと機構が異なる。本発明者らは、硫化水素環境下での孔食、SCC機構の解明を試み、これらの腐食特性と材料制要因との関係を考察した。その結果、溶接熱影響部で生じる孔食はフェライト相中またはフェライト/オーステナイト界面に析出するクロム炭化物周りのフェライト相より発生すること、SCCはフェライト相を伝播し易くオーステナイト相で阻止され易いこと、の2点について知見を得た。

このことから、溶接熱影響部の孔食特性は、フェライト相中の耐孔食性に寄与する合金元素(Cr, Ni, Mo)量に支配され、SCC特性はフェライト分率により支配されるとの結論に至っ

た。即ち、溶接熱影響部のフェライト相中の合金量とフェライト分率をある適正範囲内に収める合金設計を行なえば2つの腐食問題は解決できる。このためには、耐孔食性から必要なフェライト相中の合金濃度、耐SCC性から必要なフェライト分率の値を知る必要がある。さらに、フェライト中の合金濃度、フェライト分率は合金添加量の関数となるため、合金添加量とフェライト中の合金濃度の関係、合金添加量とフェライト分率の関係を求める必要がある(本発明でいうフェライト相あるいはフェライト率とは全て溶接熱影響部のものである。))。

本発明者らは、検討の結果、この点を次の如く明らかにした。

すなわち、 $\text{C}:0.2\%$ 以下、 $\text{Mn}:2\%$ 以下、 $\text{P}:0.03\%$ 以下、 $\text{S}:0.001\%$ 以下、 $\text{Cr}:20\sim 30\%$ 、 $\text{Mo}:2.5\sim 4.0\%$ 、 $\text{Ni}:7.5\sim 17\%$ 、 $\text{Si}:2\%$ 以下およびTi, Nb, Vのうち1種または2種を $0.1\sim 0.4\%$ 含み、あるいは、さらにCu:1%以下、W:1%以下のうち1種又は2種を含有し残

部はFe および不可避免の不純物より成る鋼であって、その溶接熱影響部における耐孔食性は、(1)式の如く求められる耐孔食性指標S値が50以上のとき良好となる。また、この溶接熱影響部の耐SCC特性は、(2)式によって求まるフェライト分率fが0.3~0.7のとき良好となる。

$$S = \frac{1.095Cr}{0.095f+1} + \frac{0.881Ni}{1-0.139f} + \frac{5.550Mo}{0.110f+1} \geq 50 \quad \dots\dots\dots (1)$$

$$f = 0.05215(Cr+Mo) + 0.0782Si - 0.0849Ni - 0.08245Mn - 1.9482C - 0.0049 \quad \dots (2)$$

以下に本発明を詳細に説明する。

まず、本発明において、かかる鋼の成分を設定した根拠を述べる。

C : CはCr炭化物の形成に伴いCr欠乏層を生じて耐食性を劣化させるので、少ない含有量は好ましい。しかし、Ti, Nb等の炭化物形成元素が添加される場合、その許容範囲は拡張される。このようなことからCの含有量は0.2%を上限とした。

最適範囲を2.5~4%とした。

Ni : Niは、酸化水素環境下での耐孔食性を向上させる元素であるが、7.5%以上の添加で初めて満足すべき効果が得られる。添加量は多い方が、耐食性の点から望ましいが、Niは高価な元素であるため、上限を17%とした。

Si : Siは、2%を超えて添加すると、熱影響部の靱性が低下するため、上限を2%とした。

Ti, Nb, V : Ti, Nb, Vはいずれも炭化物形成元素であり、耐食性劣化に有害なCr炭化物の析出を抑制する効果を有する。これら各元素の効果はほぼ等しいため、いずれか、1種または2種を添加する。但し、その添加量は、0.1%を下限とし0.4%を上限とする。この理由は、0.1%未満では、Cr炭化物が析出し耐食性が劣化し、0.4%を超えると靱性が低下するためである。

さらに本発明は、上記の成分を含有する鋼の性質を改善するためにCu, Wを選択的に添加する。

Cu : Cuは酸化水素環境下での耐孔食性を向

Mn : Mnは、塩化物環境下での耐孔食性に有効な元素であるが、2%を超えて添加してもその効果は向上しないばかりか、酸化水素環境下の耐孔食性が低下するので、その上限を2%とした。

P : Pは熱間加工性の点から可及的に低レベルであることが望ましい。さらに、0.03%以上含まれると、塩化物環境、酸化水素環境を問わず応力腐食割れ抵抗性を劣化させるため、上限を0.03%とした。

S : Sは、従来鋼レベルの含有量であれば、耐食性に本質的な影響を与えるものではないが、0.01%以上含まれると熱間加工性が低下するため、上限を0.01%とした。

Cr : Crは耐食性に有効な元素であるが、20%以下では酸化水素環境下で十分な耐孔食性が得られず、30%以上では熱間加工性が低下するので、最適範囲を20~30%とした。

Mo : MoはCrと同様に耐食性に有効な元素であるが、2.5%以下では十分な耐孔食性が得られず、4%以上では熱間加工性が低下するので、

上させる効果を有するが、1%を超えて添加すると、熱間加工性が低下するので、1%以下とした。

W : Wは、強度向上効果を有するが、1%を超えると熱間加工性が阻害されるので、1%以下とした。

本発明は上述した成分の鋼をさらにフェライト分率および耐孔食性指標値で特定する必要がある。まずフェライト分率であるが、これは主に耐SCC性に影響する。

上記したC, Mn, N, Cr, Mo, Ni, Siは、いずれもフェライト分率に影響を及ぼす元素であるため、上記の制限に加え、耐SCC性の点から必要とされるフェライト分率を満たすには各元素の添加量は、C, Mn, Si, Cr, Mo, Niの添加量を変化させた鋼のフェライト率測定結果から回帰した式

$$f = 0.05215(Cr+Mo) + 0.0782Si - 0.0849Ni$$

$$- 0.08245Mn - 1.9482C - 0.0049$$

におけるf値が0.3 ≤ f ≤ 0.7の条件を満足する必要がある。0.3未満および0.7を超えると、実

施例に示すように耐SCC性が劣化するため、最適範囲を0.3~0.7とした。

また、Cr、Mo、Niは、いずれも酸化水素環境下での耐孔食性に寄与する元素であるが、十分な耐孔食性を得るためには上記制限に加え、孔食発生起点となるフェライト相中の合金濃度から算出される耐孔食性指標S値が

$$S = \frac{1.095Cr}{0.095f+1} + \frac{0.881Ni}{1-0.139f} + \frac{5.550Mo}{0.110f+1} \geq 50$$

の条件を満足することが必要である。ここで、S値は酸化水素環境下で耐孔食性に有効なCr、Ni、Moのフェライト相中の濃度を線形結合したものであり、Cr、Ni、Moにかかる係数は実験によって回帰して求めたものであるが、フェライト率fの関数となる。この条件が満たされない場合、実施例にも示す如く、鋼の耐孔食性は不十分なものとなる。

上記のような成分組成の本発明鋼は、電気炉、転炉など通常の溶解炉にて溶製されAOD精錬された後、造塊、分塊あるいは連続鋳造により製造

された断片に熱間加工を施して継目無鋼管として成形されるか鋼板とされた後溶接管として成形され、さらに溶体化熱処理を施して製品として供される。

(実施例)

次に、本発明の実施例について説明する。

第1表に供試鋼(本発明鋼および比較鋼)の化学組成、フェライト分率、S値および酸化水素環境下での腐食試験結果(孔食またはSCC発生有無)を示す。供試鋼はいずれも、真空溶解にて溶製し、板厚12mmまで熱間圧延を行なった後、1150℃で1hr保定後水冷する溶体化熱処理を施した。この板に、ルートフェイス1.5mm、開先角度70度の突き合わせ開先を加工し、25Cr-9Ni-3Mo系溶加材を用いて入熱15kJ/cmでティグ溶接を施した。この溶接継手において、ルート面より厚み方向1.5mmの位置から1×√10×65mmサイズの4点曲げ試験片を採取し(表面は820番エメリー研磨)、これに降伏強度の92%の付加応力をかけ1atm H₂S-60℃の20%NaCl溶液中におい

て108hrの浸漬試験を行った後、試験片表面を観察した。また、併せて、4点曲げ試験片の溶接熱影響部のフェライト率を、ポイントカウント法にて測定した。尚表中○印は孔食、SCCともに発生しないことを示し、×印は孔食またはSCCが生じたことを示している。

第1表から、本発明鋼の溶接熱影響部が酸化水素環境下で優れた耐孔食性、耐SCC性を発揮することがわかる。第1図は、第1表の試験結果を、S値およびフェライト分率に対して整理し直したものであるが、S値≥50かつ0.3≤f≤0.7の領域で孔食、SCC共に生じない。第1表の試験結果の一部について、耐孔食性とS値の関係および耐SCC性とフェライト率の関係を整理すると、それぞれ第2図、第3図となり、これらより、溶接熱影響部で優れた耐孔食性を得るには、S≥50が必要であり、優れた耐SCC性を得るには、0.3≤f≤0.7が必要となることが明らかである。

×

第 1 表 実 施 例

No.	化 学 成 分 (重量%)											フェライト率 f	耐孔食性 指標S値	4 点 曲 げ 試 験 結 果		
	C	Si	Mn	Cr	Ni	Mo	Ti	Nb	V	Cu	W			母 材	熱影響部	溶着金属部
比較例	1	0.02	0.48	1.49	22.01	8.51	3.20					0.71	47.2	×	×	×
	2	0.02	0.49	1.48	25.05	9.81	3.20					0.78	51.4	○	×	○
	3	0.02	0.48	1.49	22.05	10.99	2.98					0.54	48.8	×	×	×
	4	0.02	0.50	1.55	23.15	10.01	2.90					0.65	48.4	×	×	×
	5	0.02	0.50	1.50	22.08	8.70	3.00					0.67	46.5	×	×	×
	6	0.02	0.50	1.50	25.08	10.70	3.00					0.72	51.4	○	×	○
	7	0.02	1.50	0.50	27.10	14.50	3.90					0.71	58.7	○	×	○
	8	0.02	0.50	1.50	22.01	15.88	3.20					0.23	55.0	○	×	○
	9	0.02	0.50	1.50	25.05	18.02	3.20					0.25	60.1	○	×	○
	10	0.02	0.50	1.50	20.01	12.03	3.01					0.37	48.2	×	×	×
	11	0.02	0.50	1.50	20.05	14.05	3.21					0.25	51.3	○	×	○
本発明例	12	0.08	0.50	1.50	22.02	10.95	3.51	0.1	0.2			0.45	51.7	○	○	○
	13	0.04	0.51	1.57	22.10	12.15	3.19	0.1	0.1			0.34	51.5	○	○	○
	14	0.08	0.60	1.58	25.05	14.09	3.20	0.1		0.1		0.39	56.3	○	○	○
	15	0.04	0.50	1.55	25.05	16.05	3.09	0.1				0.33	57.6	○	○	○
	16	0.02	0.50	1.57	22.08	14.09	2.98	0.1				0.34	52.1	○	○	○
	17	0.02	1.75	0.52	22.15	16.05	3.51	0.1				0.37	58.7	○	○	○
	18	0.02	0.50	1.55	27.71	18.05	3.21	0.1			0.1	0.52	60.7	○	○	○
	19	0.02	1.75	0.55	22.55	12.10	3.22	0.1			0.1	0.63	51.4	○	○	○
	20	0.02	0.50	1.50	25.05	17.02	3.49	0.1				0.33	60.7	○	○	○
	21	0.02	0.50	1.50	27.50	14.02	3.25	0.1	0.1		0.1	0.64	58.5	○	○	○
	22	0.02	0.50	1.50	26.50	13.05	3.22	0.1		0.1	0.1	0.62	56.9	○	○	○

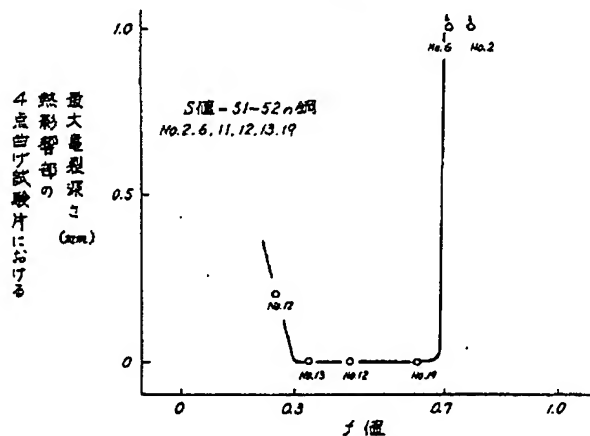
(発明の効果)

本発明により、腐化水素環境下でも優れた溶接熱影響部の耐孔食性、耐SCC性を発揮する2相ステンレス鋼が得られた。また、耐孔食性および耐SCC性と化学組成との間に定量的関係式を見出したので、これによって両特性を確実に満たすための成分管理が可能となった。

4. 図面の簡単な説明

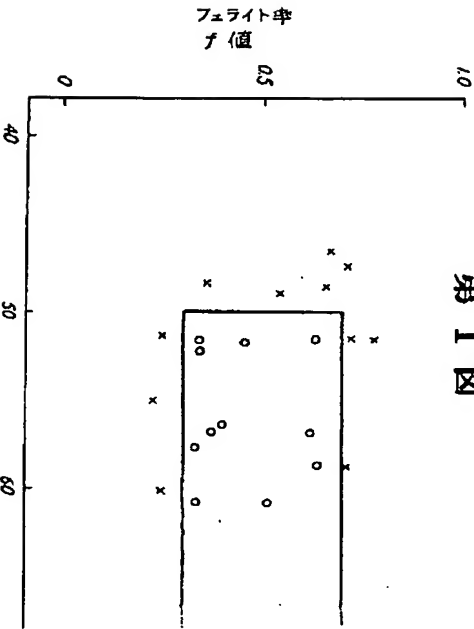
第1図は、4点曲げ試験結果をS値およびフェライト分率に対して整理したものであり、○印は孔食、SCC共に生じなかったことを意味し、×印は、孔食またはSCCが生じたことを意味する。第2図は4点曲げ試験片の腐食減量と耐孔食性指標S値の関係を示したものである。第3図は、4点曲げ試験片に生じたSCCの最大亀裂深さを測定し、供試鋼のフェライト分率との関係で整理したものである。

第 3 図



代理人 弁理士 田村弘明

第1図



第2図

